

⑬ 公 開 特 許 公 報 (A) 昭61-16903

⑤ Int. Cl.⁴
C 08 F 8/14
220/06

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)1月24日

7167-4J
8319-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 吸水剤

⑯ 特 願 昭59-135330

⑰ 出 願 昭59(1984)7月2日

⑱ 発 明 者 下 村 忠 生 豊中市新千里西町2丁目9番11号
 ⑱ 発 明 者 入 江 好 夫 西宮市高座町12番 10-704号
 ⑱ 発 明 者 増 田 馨 彦 吹田市山田西1丁目23番地 A11-408
 ⑱ 発 明 者 木 村 和 正 大阪市城東区関目2丁目8番地 4号棟214号
 ⑱ 発 明 者 初 田 卓 巳 吹田市中の島町4丁目10番 日本触媒化学工業株式会社川
 面寮内
 ⑲ 出 願 人 日本触媒化学工業株式 大阪市東区高麗橋5丁目1番地
 会社
 ⑳ 代 理 人 山 口 剛 男

明 細 書

1. 発 明 の 名 称

吸 水 剤

2. 特 許 願 求 の 範 囲

- カルボキシル基を有する吸水性樹脂粉末に、多価アルコール(A)と、水および親水性有機溶媒からなる群より選ばれる1種または2種以上の化合物(B)とを、吸水性樹脂粉末100重量部に対して多価アルコール(A)0.001~10重量部および化合物(B)0.01~8重量部の割合で混合し、90℃以上の温度で加熱して、吸水性樹脂粉末と多価アルコールとを反応させて、吸水性樹脂粉末の親近部の分子鎖を架橋させることにより得られる吸水剤。
- カルボキシル基を有する吸水性樹脂が、アクリル酸1~50モル%とアクリル酸アルカリ金属塩80~99モル%とからなるアクリル酸塩系単合体100重量部および架橋性単合体0~8重量部を、20重量部以上の単体同数で水溶液共重合して形成されるゲル状

含水混合物を加熱乾燥して得られたアクリル酸アルカリ金属塩系混合物である特許請求の範囲第一項記載の吸水剤。

3. 発 明 の 詳 細 な 説 明

(産 業 上 の 利 用 分 野)

本発明は吸水剤に関するものである。更に詳しくは、水性物質と接した時に高度に水性物質を吸収し、しかも加圧下においても保水性の大きい吸水剤に関するものである。

(従 来 の 技 術)

従来、生理綿、紙おむつ等にはその他の体液を吸収する衛生材料に、一切成材料として吸水性樹脂を用いる試みがなされている。このような吸水性樹脂としては、例えば、デンブン-アクリロニトリルグラフト重合体の加水分解物(特公昭49-43398号)、デンブン-アクリル酸グラフト重合体の中和物(特開昭61-125468号)、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体のケン化物(特開昭62-14688号)、アクリロニトリル共重合体もしくはアク

リルアミド共重合体の加水分解物（特公昭53-18889号）、または、これらの架橋体、逆相懸濁重合によつて得られた自己架橋型ポリアクリル酸ナトリウム（特開昭53-48889号）、ポリアクリル酸部分中和物架橋体（特開昭55-84804号）等が知られている。

（発明が解決しようとする問題点）

ところが、これら従来の吸水性樹脂はいずれも粉状パルプや紙に比較して、吸水速度が遅いという致命的な欠陥を有している。そのために、例えば紙おむつに従来の吸水性樹脂を詰め込んだ場合、尿が排泄された後しばらくは紙おむつの吸水量が少ないために肌に尿がふれて不快感があり、サツツと湿いた状態になるのに時間を要しているのが現状である。そこで、吸水速度を速くするために種々の試みがなされている。

例えば、表面積を大きくするために、粒径を小さくしたり、顆粒状にしたり成いはリン片状にしたりする試みがなされている。ところが、一般に吸水性樹脂の粒径を小さくすると、尿に

接した場合いわゆる“マコ”になり、却つて吸水速度が遅くなる。吸水性樹脂を顆粒状に成型すると、顆粒状それ自体が一つの“マコ”になり、却つて吸水速度が遅くなる現象がみられる。また、吸水性樹脂をリン片状にすると、吸水速度はかなり改善されるがなお不十分であり、しかもリン片状にするために工程面からの制約があるので、平衡吸水量が小さいという欠点がある。さらに、リン片状では必然的にかさ高くなるので、運搬、貯蔵に大きな設備が必要になり、経済的でない。

本発明は、従来知られている吸水性樹脂の有している上記の如き問題点を解決するものであり、その目的は、吸水速度が大きく、加圧下においても吸水性の大きい吸水剤を提供することにある。

（問題点を解決するための手段）

本発明者らは、上記問題点を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、吸水性樹脂粉末に多価アルコールおよび特定の化合物を配合・加熱処理し

て得られた吸水剤が従来の吸水性樹脂の有する問題点を解決することを見いだして、本発明を完成するに至つた。

即ち、本発明の吸水剤は、カルボキシル基を有する吸水性樹脂粉末に、多価アルコール(A)と、水および親水性有機溶媒からなる溶より混ぜられる1種または2種以上の化合物(B)とを、吸水性樹脂粉末100重量部に対して多価アルコール(A)0.001~10重量部および化合物(B)0.01~8重量部の割合で混合し、90℃以上の温度で加熱して、吸水性樹脂粉末と多価アルコールとを反応させて、吸水性樹脂粉末の表面近傍の分子鎖を架橋させることにより得られるものである。

本発明において用いられる吸水性樹脂は、カルボキシル基を有していることが必要である。このような吸水性樹脂としては、ダンブロン-アクリロニトリルグラフト重合体の加水分解物、ダンブロン-アクリル酸グラフト重合体の部分中和物、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体のケン化物、アクリロニトリル共重合体もし

くはアクリルアミド共重合体の加水分解物、またはこれらの架橋体、ポリアクリル酸部分中和物、ポリアクリル酸部分中和物架橋体等の1種又は2種以上を用いることができる。これらのうち、架橋構造を有していることが望ましいが、架橋構造を有していないものでも用いることができる。

このような吸水性樹脂の中で、本発明で好ましいものとしては、例えば次の①~④項の各項に示した吸水性樹脂を挙げるができる。

① アクリル酸1~80モル%とアクリル酸アルカリ金属塩80~99モル%とからなるアクリル酸塩系単合体100重量部および架橋性単合体0~5重量部を20重量%以上の単合体濃度で水溶液共重合して形成されるゲル状含水重合体を加熱乾燥して得られたアクリル酸アルカリ金属塩系重合体。

② 脂肪族および/または脂肪族炭化水素溶媒中に、水溶性ラジカル重合開始剤および必要により架橋性単合体を含有するアクリル酸か

および／またはアクリル酸アルカリ金属塩の水溶液をHLB 8～12の界面活性剤の存在下に分散させ、懸濁混合させて得た吸水性樹脂。

⑨ ビニルエステルとエチレン系不飽和カルボン酸またはその誘導体との共重合体のケン化物。

⑩ デンプンおよび／またはセルロース、カルボキシル基を有するかまたは加水分解によりカルボキシル基を生成する化合物、および必要により架橋性化合物を、水性媒体中で混合させ、必要によりさらに加水分解を行うことにより得られた吸水性樹脂。

⑪ α-オレフィンおよびビニル化合物からなる群より選ばれた少なくとも1種の単合体と無水マレイン酸とからなる無水マレイン酸系共重合体にアルカリ性物質を反応させ、必要により得られた反応生成物に多価エポキシ化合物を反応させて得られた吸水性樹脂。

吸水性樹脂の有するカルボキシル基の量については、特に制限はないが、吸水性樹脂100g

- 7 -

タエリスリトールおよびソルビトールからなる群から選ばれた1種又は2種以上が好ましい。

本発明において使用される多価アルコール(A)の量は、吸水性樹脂100重量部に対して0.001～10重量部、好ましくは0.01～5重量部の範囲の割合である。この範囲内の量であれば吸水速度の大きな吸水剤が得られる。しかし、10重量部を超える量では不経済となるばかりか、吸水性樹脂の割合が少なくなるので吸水量が少なくなる。逆に0.001重量部未満の少ない量では熱処理に長時間を要しても吸水速度の改良が見られない。

本発明において使用される化合物(B)は、水および親水性有機溶媒からなる群より選ばれる1種または2種以上のものであり、多価アルコール(A)の吸水性樹脂粉末表面への均一分散と表面近傍への浸透を促進する作用を有する。化合物(B)を形成し得る親水性有機溶媒としては、多価アルコール(A)と均一に混合し、吸水性樹脂の性能に影響を及ぼさないものであればよい。その

- 8 -

当りカルボキシル基が0.01重量以上存在することが好ましい。ポリアクリル酸部分中和物を例にとれば、未中和部分の割合が1～80モル％であることが好ましい。

本発明において用いられる吸水性樹脂粉末の形状についても特に制限はなく、例えば逆相懸濁混合で得られる球状、ドラム乾燥で得られるリン片状、樹脂塊を粉砕して得られる無定形状等のいずれでもよい。

本発明において使用される多価アルコール(A)は、水酸基を1分子当たり2個以上持つことが必要である。そのような多価アルコールの中でも特に、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、プロピレングリコール、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ポリオキシプロピレン、オキシエチレンオキシプロピレンブロック共重合体、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、トリメチロールプロパン、ベン

- 8 -

ようなものとして例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、iso-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、iso-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール等の低級アルコール類；アセトン等のケトン類；ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；N,N-ジメチルホルムアミド等のアミド類；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類等を挙げることができる。化合物(B)の中でも、水単独あるいは水の1部を親水性有機溶媒で置換した水性の化合物が経済性や火災・公害の問題回避の点から好ましい。

本発明において使用される化合物(B)の量は、吸水性樹脂粉末の粒径や粒径によつてその最適量は異なるが、吸水性樹脂粉末100重量部に対して0.01～8重量部、好ましくは0.1～6重量部の範囲の割合である。化合物(B)の量が8重量部を超える量では、加熱処理に時間がかかるばかりでなく、吸水性樹脂粉末粒子の中心部にまで多価アルコール(A)と共に浸透して、多価

- 10 -

アルコール(A)による架橋反応の中心部まで進み、吸水性樹脂の性能を低下させることになり、さらに、使用する化合物間の種類によつては、吸水性樹脂粉末に混合する際に塊りが出来やすくなり混合が不均一になる。一方、化合物間の量が0.01重量部未満の少ない量では、化合物間を添加した効果は認められない。

本発明において、吸水性樹脂粉末に多価アルコール(A)および化合物(B)を混合するには、吸水性樹脂粉末に多価アルコール(A)および化合物(B)の混合液を噴霧、或いは滴下・混合するのが一般的である。混合に使用する混合機としては、均一に混合するために混合力の大きいものが好ましいが、通常の混合機、攪和機を用いることができる。例えば、円筒型混合機、二重円筒型混合機、V型混合機、リボン型混合機、スクリーン型混合機、流化床混合機、圓板円板型混合機、気流型混合機、双筒型攪和機、インターナルミキサー、マラー型攪和機、ロールミキサー、スクリーン型押出機等である。

-11-

従来公知の吸水性樹脂に比較して種々の長所を有しているものである。すなわち、本発明の吸水剤は吸水性樹脂粉末を多価アルコール(A)および前記化合物(B)と混合・加熱して、多価アルコール(A)を効果的に反応させるという工業的に簡単な方法によつて安価に製造することができ、更には、従来公知の吸水性樹脂に比較して、マッコにならず大きな吸水速度を有しているばかりでなく、置くべきことには、加圧下においても大きな保水性を有している。

本発明の吸水剤は、紙おむつ、生理綿等用の吸収剤として用いることができる他に、汚泥の脱水、塗材の腐敗防止、農薬用保水剤あるいは吸液剤等として広い用途に用いることができる。

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明の範囲がこれらの実施例にのみ限定されるものではない。尚、例中特にことわりのない限り、gは重量部を、部は重量部をそれぞれ示すものとする。

-13-

吸水性樹脂粉末 アルコール(A)および化合物(B)を混合して得られた混合物を加熱するには、通常の乾燥器や加熱炉を用いることができる。例えば、回転攪拌乾燥器、圓板乾燥器、円筒乾燥器、攪和乾燥器、流動層乾燥器、気流乾燥器、赤外線乾燥器等である。加熱処理温度は90℃以上、好ましくは150～280℃の範囲である。90℃未満の低温では、加熱処理に長時間を要するので経済的でないばかりか、多価アルコール(A)の相変や使用量によつては本発明の効果が発現するのに充分な温度まで架橋反応が進まないことがある。加熱処理温度を150～280℃の範囲とすると、吸水性樹脂の变色や劣化の危険なく、短時間のうちに本発明の効果を発現させるだけの架橋反応を行うことができるが、280℃を超える高温では、吸水性樹脂の破損によつては熱劣化が起るので注意を要する。

(発明の効果)

このようにして得られた本発明の吸水剤は、

-12-

実施例1

アクリル酸ナトリウム74.03セルb、アクリル酸25セルbおよびトリメチロールプロパントリアクリレート0.08セルbからなるアクリル酸系単量体の48部水溶液4000部を、過硫酸アンモニウム0.6部および硫酸水素ナトリウム0.2部を用いて硫酸雰囲気中85～90℃で均一混合し、ゲル状含水重合体を得た。このゲル状含水重合体を180℃の熱風乾燥器で乾燥後、ハンマー型粉碎機で粉砕し、28メッシュ金網で篩分けして、28メッシュ通過物(粉体A)を得た。

粉体A 100部に、グリセリン2部、水2部およびエチルアルコール2部をパドル型混合機で混合し、得られた混合物をパドルドライヤーにより連続的に加熱処理した。このパドルドライヤーの平均滞留時間は20分間であつた。排出口での材料温度は180℃であつた。このようにして吸水剤(1)を得た。得られた粉体Aおよび吸水剤(1)の吸収倍率とマッコ生成の有無を下

-24-

-14-

記のようにして評価した。

得られた粉体Aまたは吸水剤(1)0.2gを不織布製のティーパック式袋(40mm×150mm)に均一に入れ、0.9g食塩水に浸漬し、1分後および10分後の重量を測定した。ティーパック式袋のみの吸収重量をブランクとして、次式に従って吸水剤の吸収倍率を算出した。

$$\text{吸収倍率} = \frac{\text{吸収後の重量(g)} - \text{ブランク(g)}}{\text{吸水剤の重量(g)}}$$

また、ママコ生成の有無を、水で浸らせた紙の上に少量の粉体Aまたは吸水剤(1)をふとした時の細子を観察することにより行つた。

第1表に結果を示すが、粉体Aに比べ吸水剤(1)は吸水速度が著しく改善されている。

比較例1

実施例1で得られた粉体A100部に、グリセリン2部をバドル型混合機で混合し、得られた混合物を実施例1と同様にバドルドライヤーにより加熱処理して、比較吸水剤(1)を得た。得られた比較吸水剤(1)について実施例1と同様に

-15-

比較例2

実施例1において、^系アクリル酸塩^系単量体水溶液にグリセリン2部を加える他は実施例1と同様にして混合、乾燥、粉砕を行つた。得られた粉体の28メッシュ通過物(粉体B)をとり、ステンレス製皿にのせ、200℃熱風乾燥器中で15分間加熱処理して比較吸水剤(2)を得た。得られた粉体Bおよび比較吸水剤(2)について実施例1と同様にして評価した。結果を第1表に示す。

比較例3

実施例1で得られた粉体A100部に、グリセリン2部、水10部およびエチルアルコール10部をバドル型混合機で混合し、得られた混合物を実施例1と同様にバドルドライヤーにより加熱処理して、比較吸水剤(3)を得た。得られた比較吸水剤(3)について実施例1と同様にして評価した。結果を第1表に示す。

実施例4

実施例1で得られた粉体A100部にグリセ

-17-

して評価した。

第1表に結果を示すが、比較吸水剤(1)は、粉体Aに比べ吸水速度が著しく改善されているが、吸水剤(1)に比べ吸水速度が劣っていた。

実施例2

実施例1で得られた粉体A100部に、ソルビタンモノステアレート2部および水4部を双腕型攪和機で混合し、得られた混合物を実施例1と同様にバドルドライヤーにより加熱処理して、吸水剤(2)を得た。得られた吸水剤(2)について実施例1と同様にして評価した。結果を第1表に示す。

実施例3

実施例1で得られた粉体A100部に、ソルビタンモノステアレート2部およびエチルアルコール4部を双腕型攪和機で混合し、得られた混合物を実施例1と同様にバドルドライヤーにより加熱処理して、吸水剤(3)を得た。得られた吸水剤(3)について実施例1と同様にして評価した。結果を第1表に示す。

-16-

リン2部、水2部およびエチルアルコール2部をバドル型混合機で混合し、得られた混合物をバドルドライヤーにより連続的に加熱処理した。このバドルドライヤーの平均滞留時間は180分間であつた。排出口での材料温度は120℃であつた。このようにして吸水剤(4)を得た。得られた吸水剤(4)について実施例1と同様にして評価した。結果を第1表に示す。

比較例4

実施例1で得られた粉体A100部に、グリセリン2部、水2部およびエチルアルコール2部をバドル型混合機で混合し、得られた混合物をバドルドライヤーにより連続的に加熱処理した。このバドルドライヤーの平均滞留時間は180分間であつた。排出口での材料温度は80℃であつた。このようにして比較吸水剤(4)を得た。得られた比較吸水剤(4)について実施例1と同様にして評価した。結果を第1表に示す。

実施例5

トウモロコシデンプン50部、水200部お

-18-

上びメタノール1000部を攪拌、塩酸吹き込み等および温度を例え付けた反応容器に仕込み、鹽酸氣流下80℃で1時間撹拌したのち90℃に冷却し、2.5部のアクリル酸、7.5部のアクリル酸ナトリウム、0.8部のメチレンビスアクリルアミド、重合触媒として0.1部の過硫酸アンモニウムおよび促進剤として0.1部の硫酸銅水素ナトリウムを添加し、80℃で4時間反応せしめたところ、白色懸濁液が得られた。

この白色懸濁液を濾過して得られた粉末を水-メチルアルコール混合溶液（水対メチルアルコールは重量比で2:10）で洗浄し、60℃、3時間減圧乾燥したのち粉碎し、さらに28メッシュ金網で篩分けして、28メッシュ通過物（粉体C）を得た。

粉体 C 100 部に、グリセリン 8 部および水 3 部をタービュライザー（ホソカワミタロン製）で混合し、得られた混合物を捏ね圧機中で 180℃、30 分間加熱処理を行つて、含水剤 (B) を得た。取り出し時の材料温度は 178℃

- 18 -

实施例 7

反応物に γ -ヘキサノール 300 部をとり、ソルビタンモノステアレート 0.7 部を溶解した。次いでこの中に、アクリル酸 30 部を水 40 部に溶解したのち 125 部のカセイソーダで中和し、更に過硫酸カリウム 0.05 部を溶解して得たモノマー水溶液を加えて分酸させ、真空気流下 65℃ に保つて 8 時間反応を行つた。反応終了後、減圧度焼したのち粉碎して 28 メッシュを通過した固体 E を得た。

粉体 B 100 部に、ポリエチレングリコール
 400 を 8 部、エチルアルコール 2 部およびジ
 オキサン 4 部の割合で加え、V 型混合機により
 混合を行つた。得られた混合物をベルトコンベ
 ャーにうすくのせ、赤外線乾燥機中を通過させ
 て加熱処理を行い、吸水剤 (7) を得た。平均加熱
 時間は 10 分間で乾燥機出口での材料温度は
 183℃であつた。得られた粉体 B および吸水
 剤 (7) について実施例 1 と同様に評価した。結果
 を図 1 表に示す。

- 21 -

であつた。得られた C および吸水剤 (I) について突施例 1 と同様に評価した。結果を第 1 図に示す。

实例 8

酢酸ビニル 60 部とアクリル酸メチル 40 部
からなる混合物に重合開始剤としてベンゾイル
パーオキシサイド 0.5 部を加えこれを部分ケン化
ポリビニルアルコール 8 部と食塩 10 部とを含
む水 90 部中に分散せしめ、65℃で 6 時間過
熱混合せしめたのち、冷却、乾燥して共重合体
を得た。得られた共重合体をケン化、沈降、洗
浄したものを経粉、分離して、88メッシュ^{全組}を
過過した粉体 D を得た。

粉体 D 100 部に、トリメチロールプロパン 8 部およびアセトン 5 部を加え、シャケットを融解で 230℃ に加熱したリボンブレンダーに投入し、混合と加熱処理を行い、吸水利剤を得た。取り出し時の材料温度は 186℃ であった。得られた粉体 D および吸水利剤 (H) について実施例 1 と同様に評価した。結果を第 1 表に示す。

- 20 -

實施例 8

実施例 1 において得られた粉体 A および吸水剤 (1) 並びに比較例 1 および比較例 3 で得られた比較吸水剤 (1) および比較吸水剤 (3) を用い、これらを各々 8 g ずつ市販の子供用紙おむつ（不図布、綿状パルプ、吸水紙および防水フィルムからなる図 1 7 2 のもの）の中に均一に散布した。これらの紙おむつに、0.8 g 食塩水を 100 cc ずつ加え、10 分間置置後、23 cm × 23 cm のペーパータオル 10 枚を 2 ツ折にして紙おむつのかぶせ、さらにその上に 10 kg のおもりをかけて 1 分間置置後、食塩水のペーパータオルへのもどり量を測定した。その結果を図 3 表に示す。

- 32 -

第 1 表

		吸 収 倍 率		ママコ生成の有無 (注)
		1 分 後	1 0 分 後	
実施例 1	粉 体 A	30	52	×
	吸 水 剤 (1)	54	85	◎
比較例 1	比較吸水剤 (1)	45	61	◎
実施例 2	吸 水 剤 (2)	53	63	◎
実施例 3	吸 水 剤 (3)	48	60	◎
比較例 2	粉 体 B	28	38	×
	比較吸水剤 (2)	25	38	△
比較例 3	比較吸水剤 (3)	41	50	◎
実施例 4	吸 水 剤 (4)	49	60	◎
比較例 4	比較吸水剤 (4)	38	55	△
実施例 5	粉 体 C	20	39	×
	吸 水 剤 (5)	37	40	◎
実施例 6	粉 体 D	19	37	×
	吸 水 剤 (6)	40	45	◎
実施例 7	粉 体 E	18	31	×
	吸 水 剤 (7)	41	48	◎

(注) ◎ : ママコができない。

△ : ママコになりにくい。

× : ママコができる。

- 23 -

第 2 表

	実 施 例 1		比較例 1	比較例 3
	吸水剤 (1)	体 A	比較吸水剤 (1)	比較吸水剤 (3)
もどり量 (g)	2.1	25.6	8.5	7.2

第 1 表に示した結果から明らかなように、本発明の吸水剤はママコにならず、且つ大きな吸水速度を有している。さらに、第 2 表に示した結果から明らかなように、本発明の吸水剤は加圧下でも大きな保水性を有している。

特許出願人

日本触媒化学工業株式会社

代 理 人

山 口 剛 男



- 24 -